

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Juni 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/48045 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C02F 1/00

[DE/DE]; Stoffeler Damm 108, 40225 Düsseldorf (DE).
SPEI, Brigitte [DE/DE]; Bahlenstr. 162, 40589 Düsseldorf (DE). REHM, Hans-Jürgen [DE/DE]; Haydnstr. 6, 40724 Hilden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14257

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, JP, KR, MX, PL, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. Dezember 2001 (05.12.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
100 62 267.4 14. Dezember 2000 (14.12.2000) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweisilben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GEKE, Jürgen



(54) Title: METHOD AND MEANS FOR TREATING THE CIRCULATING WATER IN PAINTING BOOTHS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND MITTEL ZUR BEHANDLUNG DES UMLAUFWASSERS IN LACKIERKABINEN

(57) Abstract: Means and method for the treatment of the circulating water in painting booths, whereby the paint particles are dispersed by addition of emulsifiers, comprising a mixture of end-group terminated fatty alcohol alkoxylates with 8 to 22 C atoms in the fatty alkyl group and 3 to 60 alkylene oxide units, terminated at the end group with a C₁- to C₅- alkyl group with one or several of the following co-emulsifiers: a) homo- and co-polymers based on maleic acid, acrylic acid and/or methacrylic acid with a molecular mass in the range 1,000 to 500,000, b) non-ionic detergents which are not end-group terminated, c) anionic detergents, d) inorganic or non-polymeric organic complexing agents and e) polymers or co-polymers of amino acids.

WO 02/48045 A1

(57) Zusammenfassung: Mittel und Verfahren zur Behandlung des Umlaufwassers in Lackierkabinen, wobei die Lackpartikel durch Zugabe von Dispergatoren dispergiert werden, die eine Mischung von endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylaten mit 8 bis 22 C-Atomen im Fettalkylrest und 3 bis 60 Alkylenoxideinheiten, die mit einer C₁-bis C₅- Alkylgruppe endgruppenverschlossen sind, mit einem oder mehreren der nachstehenden Co-Dispergatoren darstellen: a) Homo- und Copolymeren auf Basis von Maleinsäure, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Molmassen im Bereich zwischen 1 000 und 500 000, b) nichtionischen Tensiden, die nicht endgruppenverschlossen sind, c) anionischen Tensiden, d) anorganischen oder nicht polymeren organischen Komplexbildnern, e) Polymere oder Copolymere von Aminosäuren.

"Verfahren und Mittel zur Behandlung des Umlaufwassers in Lackierkabinen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung des Umlaufwassers in Lackierkabinen, insbesondere für Fahrzeuglackierungen. Dabei werden die aus der Abluft ausgewaschenen und in das Umlaufwasser eingetragenen Lackpartikel in feindispersierter Form in der Schwebe gehalten und kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem Umlaufwasser entfernt. Dies gelingt durch Zugabe geeigneter Additive zum Umlaufwasser.

In Lackierkabinen, in denen Wasser- oder Lösungsmittellacke auf die zu lackierenden Oberflächen aufgetragen werden, gelingt es nicht, die eingesetzte Lackmenge vollständig auf die vorgesehenen Oberflächen aufzubringen. Vielmehr vermischt sich ein beträchtlicher Anteil der Lackpartikel mit der die Lackierkabine durchströmenden Luft oder schlägt sich an den Wänden der Lackierkabine nieder. Aus dem Luftstrom werden die Lackpartikel, der sogenannte Lackoverspray, durch geeignete Waschvorrichtungen, beispielsweise durch Venturi-Wäscher mit Wasser ausgewaschen. Das mit Lack vermischt Wasser wird im Umlaufwasserbecken gesammelt und im Kreislauf geführt. Da die Lackpartikel im Umlaufwasser jedoch miteinander und mit Anlageteilen verkleben, werden sie nach herkömmlichen Verfahren durch Zusatz von Entklebungs- und Koaguliermitteln entklebt und koaguliert. Je nach Verfahrensführung sedimentieren die koagulierten Lackpartikel oder sie schwimmen auf dem Umlaufwasser auf. Der so entstehende Lackschlamm kann durch geeignete Räumeinrichtungen vom Boden oder von der Oberfläche des Umlaufwasserbeckens abgeräumt werden. Dieses herkömmliche Verfahren erfordert den Einsatz von anorganischen oder organischen Entklebungs- und Koaguliermitteln, die man beispielsweise auswählen kann aus Schichtsilikaten, Wachsen und organischen Polymeren. Die Einsatzmenge dieser Produkte liegt in der Regel im Bereich von 10 bis 50 Gew.-% bezogen auf den spritzfertigen Lackoverspray. Das Entkleben der Lackpartikel und Ausräumen des Lackschlams gelingt jedoch in der Regel nicht vollständig, so daß sich



Lackschlamm ablagert, der von Zeit zu Zeit mit hohem Arbeitsaufwand manuell entfernt werden muß. Hinzu kommt, daß beim Einsatz anorganischer Koaguliermittel eine zusätzliche Schlammlage entsteht, die zu zusätzlichen Entsorgungskosten führt.

Aus der WO 99/38808 ist es bekannt, dem Umlaufwasser 0,2 bis 2 Gew.-% Polyasparaginsäure zuzusetzen. Gemeinsam mit der Polyasparaginsäure können anionische Tenside eingesetzt werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die Lackpartikel entklebt und in Suspension gehalten werden, so daß sie durch eine Membranfiltration vom Umlaufwasser abgetrennt werden können. Dabei hat die Polyasparaginsäure den Zusatzeffekt, ein Verblocken der Membran zu verhindern. Ein Nachteil dieses Verfahrens liegt jedoch darin, daß die Polyasparaginsäure in einer verhältnismäßig hohen Konzentration eingesetzt werden muß. Je nach Lacktyp, insbesondere bei der Verwendung von Emulgator-haltigen Wasserlacken, neigt das Umlaufwasser bei diesem Verfahren zu starkem Schäumen. Daher müssen im praktischen Einsatz neben der Polyasparaginsäure beträchtliche Mengen an Entschäumer eingesetzt werden. Hierdurch erhöht sich der Chemikalienverbrauch bei diesem Verfahren zusätzlich.

Die DE-A-199 32 766 beschreibt ein verbessertes Verfahren zur Behandlung des Umlaufwassers in Lackierkabinen, bei dem mit einem reduzierten Chemikalieneinsatz gearbeitet werden kann, weniger Probleme durch klebende Lackpartikel auftreten und/oder weniger manueller Aufwand zur Reinigung und Pflege der Lackierkabinen anfällt und die Entsorgungskosten deutlich minimiert werden.

Gegenstand dieses Dokuments ist ein Verfahren zur Behandlung des Umlaufwassers in Lackierkabinen, wobei die Lackpartikel durch Zugabe von Dispergatoren dispergiert werden, die ausgewählt sind aus

- a) Homo- und Copolymeren auf Basis von Maleinsäure, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Molmassen im Bereich zwischen 2 500 und 500 000,
- b) nichtionischen Tensiden,

- c) anionischen Tensiden, wobei in diesem Fall dem Umlaufwasser keine Polyasparaginsäure zusätzlich zugesetzt wird,
- d) anorganischen oder nicht polymeren organischen Komplexbildnern sowie Mischungen hiervon

und deren Gesamtkonzentration zwischen 0,01 und 2,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 und 0,5 Gew.-% bezogen auf Umlaufwasser beträgt.

Jedoch hat auch dieses Verfahren den Nachteil eines relativ hohen Chemikalienverbrauchs und der damit verbundenen Kosten und Abwasserbelastung. Weitere Kosten und Wasserbelastung entstehen dadurch, daß auch bei diesem Verfahren je nach Lacktyp beträchtliche Mengen an Entschäumer zugesetzt werden müssen.

Demnach besteht weiterhin ein Bedarf nach einem Verfahren zur Behandlung des Umlaufwassers von Lackierkabinen, bei dem nicht nur die Lackpartikel vollständig entklebt und gut dispergiert werden, sondern das ein zum bisherigen Stand der Technik verbessertes Schaumverhalten aufweist, so daß mit deutlich verringerten Entschäumer-Zugaben verglichen mit dem derzeitigen Stand der Technik gearbeitet werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung des Umlaufwassers in Lackierkabinen, wobei die Lackpartikel durch Zugabe von Dispergatoren dispergiert werden, die eine Mischung von endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylaten mit 8 bis 22 C-Atomen im Fettalkylrest und 3 bis 60, vorzugsweise 3 bis 40, insbesondere 4 bis 15 Alkylenoxideinheiten, die mit einer C₁- bis C₅-Alkylgruppe endgruppenverschlossen sind, mit einem oder mehreren der nachstehenden Co-Dispergatoren darstellen:

- a) Homo- und Copolymeren auf Basis von Maleinsäure, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Molmassen im Bereich von 1 000 und 500 000,
- b) nichtionischen Tensiden, die nicht endgruppenverschlossen sind,
- c) anionischen Tensiden,
- d) anorganischen oder nicht polymeren organischen Komplexbildnern,
- e) Polymere oder Copolymeren von Aminosäuren.

Die endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylate führen zu einem sehr günstigen Schaumverhalten, so daß in günstigen Fällen völlig ohne Zugabe zusätzlicher Entschäumer gearbeitet werden kann. Zumindest sind die erforderlichen Entschäumermengen deutlich geringer als bisher im Stand der Technik üblich. Hierdurch ist das erfindungsgemäße Verfahren umweltfreundlicher und wirtschaftlicher als bisherige Verfahren.

Die endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylate können Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder Butylenoxid-Gruppen aufweisen. Dabei können als Alkylenoxid-Gruppen jeweils nur eine Art der genannten 3 Gruppen vorliegen. Die endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylate können jedoch auch verschiedene Alkylenoxid-Gruppen tragen. Diese verschiedenen Alkylenoxidgruppen können in statistischer Mischung oder blockweise vorliegen. Beispiele hierfür sind endgruppenverschlossene Fettalkoholalkoxylate, die sowohl Ethylenoxid- als auch Propylenoxid-Gruppen oder sowohl Ethylenoxid- und Butylenoxid-Gruppen tragen. Vorzugsweise enthalten die endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylate 8 bis 18 C-Atome sowie 4 bis 15 Alkylenoxidgruppen im Molekül. Die als Endgruppenverschluß vorliegenden C₁-bis C₅-Alkylgruppen können linear oder im Falle der C₃- bis C₅-Alkylgruppen auch verzweigt sein bzw. mit einem endständigen oder einem innenständigen C-Atom an die Alkylenoxidgruppe gebunden sein. Ein besonders geeignetes Beispiel ist ein Butyl-endgruppenverschlossenes Ethoxylat eines C₈-Fettalkohols mit im Mittel 4,5 Ethylenoxidgruppen. Der Endgruppenverschluß kann auch dadurch bewirkt werden, daß man die Fettalkoholalkoxylate mit Epichlorhydrin umsetzt. Ein Beispiel eines derartigen Produkts ist Dehypound^R ST 15 der Firma Cognis. Weitere Informationen zur näheren Charakterisierung dieser Produkte und zu ihrer Herstellung finden sich in US 5 827 453 und US 5 895 605.

Die Fettalkylreste in den endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylaten können linear oder verzweigt sowie gesättigt oder ein- oder mehrfach ungesättigt sein. Dabei können nicht nur Fettalkylreste mit einer bestimmten Anzahl von C-Atomen vorliegen, sondern Gemische von Fettalkylgruppen mit unterschiedlichen

5

C-Kettenlängen, wie sie in pflanzlich und tierisch vorkommenden Fetten und Ölen auftreten.

Wenn hierbei von einer Mischung von endgruppenverschlossenen Fettalkohol-alkoxylaten mit einem oder mehreren der Co-Dispergatoren a) bis e) die Rede ist, so bedeutet dies, daß diese Mischung auf zweierlei Weise erhalten werden kann: Zum einen kann man ein wäßriges Konzentrat zur Verfügung stellen, das die einzelnen Komponenten vorgemischt im erwünschten Mengenverhältnis enthält. Dieses Konzentrat wird dann dem Umlaufwasser der Lackierkabinen zugegeben. Zum zweiten kann diese Mischung im Umlaufwasser direkt dadurch erzeugt werden, daß man dem Umlaufwasser die einzelnen Komponenten gleichzeitig oder nacheinander im erwünschten Mengenverhältnis zugibt.

Dabei ist es ausreichend, daß das Umlaufwasser die endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylate in einer Mengen von 0,02 bis 2, vorzugsweise bis 0,5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,05 bis 0,3 Gew.-% bezogen auf das Umlaufwasser enthält. Die optimale Menge hängt von Art und Menge des eingetragenen Lack-Oversprays ab und kann vom Fachmann durch Versuche problemlos eingestellt werden. Eine mögliche Durchführungsform solcher Versuche ist bei den Ausführungsbeispielen beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren derart durchgeführt, daß das Umlaufwasser eine Mischung der endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylate mit nichtionischen Tensiden als Co-Dispergatoren b) enthält, die ausgewählt sind aus Alkoxylen von Fettsäuren, Fettalkoholen oder Fettaminen mit 7 bis 36, vorzugsweise 10 bis 22 C-Atomen im Fettalkylrest und mit 5 bis 100, vorzugsweise 5 bis 80 Alkylenoxideinheiten. Besonders bevorzugt sind Ethoxylate von Fettalkylaminen mit 12 bis 18 C-Atomen und mit 5 bis 20, insbesondere mit 8 bis 12 Ethylenoxideinheiten. Bei den nichtionischen Tensiden der Gruppe b) können die Fettalkylreste linear oder verzweigt, gesättigt oder ein- oder mehrfach ungesättigt sein. Die Fettalkylgruppen können eine einheitliche C-Kettenlänge aufweisen oder ein Gemisch unterschiedlicher Kettenlängen, wie sie in pflanzlich und tierisch vorkommenden Fetten und Ölen vorliegen.

Beispielsweise ist Cocosalkylamin geeignet, das mit im Mittel 12 Ethylenoxidgruppen ethoxyliert ist.

Es ist in der Regel ausreichend, daß das Umlaufwasser die nichtionischen Tenside der Gruppe b) in einer Menge von 0,02 bis 2, vorzugsweise bis 0,5 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Umlaufwasser enthält. Dabei ist es weiterhin bevorzugt, daß das Gewichtsverhältnis der endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylate mit den nichtionischen Tensiden der Gruppe b) im Bereich

1 : 0,5 bis 1 : 2, insbesondere im Bereich von 1 : 0,8 bis 1 : 1,2, beispielsweise bei 1 : 1 liegt.

Mit Homo- und Copolymeren auf Basis von Maleinsäure, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure der Gruppe a) sind solche Polymere gemeint, bei denen zumindest ein Teil der Monomeren aus den genannten polymerisierbaren Carbonsäuren besteht. In die Polymere können andere polymerisierbare Monomere mit eingebaut sein. Beispielsweise werden Polymere eingesetzt, die ausschließlich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure enthalten. Die Molmasse der Polymere wählt man vorzugsweise im Bereich von 1.000 bis 50.000, insbesondere im Bereich bis 20.000. Beabsichtigt man, die entklebten Lackpartikel aus dem Umlaufwasser durch eine weiter unten näher beschriebene Membranfiltration abzutrennen, ist es bevorzugt, daß die Molmasse der Polymere im Bereich von 1.000 bis 5.000 liegt. Polymere mit dieser Molmasse sind besonders gut membrangängig, so daß sie bei der Membranfiltration (soweit sie nicht an die Lackpartikel gebunden sind) die Membran durchdringen können und im zurückgeführten Umlaufwasser verbleiben. Dies verringert die erforderlichen Einsatzmengen.

Die Verwendung von Homo- oder Copolymeren der Gruppe a), vorzugsweise zusammen mit nichtionischen Tensiden der Gruppe b) empfiehlt sich besonders dann, wenn Wasserlacke entklebt und koaguliert werden sollen. Die Polymere können als solche oder in Salzform dem Umlaufwasser zugegeben werden. Je

nach pH-Wert des Umlaufwassers stellt sich automatisch das Säure-Base-Gleichgewicht zwischen Säure- und Salzform ein.

Weiterhin können als Co-Dispergatoren der Gruppe d) anorganische oder nichtpolymere organische Komplexbildner eingesetzt werden. Diese sind vorzugsweise ausgewählt aus

- i) organischen Carbonsäuren mit zwei bis zehn Heteroatomen, die an Metallionen koordinieren können, insbesondere aus Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Methylglycindiessigsäure,
- ii) organischen Phosphonsäuren, insbesondere aus 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure und Phosphonobutantricarbonsäure,
- iii) oligomeren oder polymeren anorganischen Phosphaten, insbesondere Na-Triphosphat, Na-Pyrophosphat und Na-Hexametaphosphat.

Als Heteroatome der organischen Komplexbildner, die an Metallionen koordinieren können, kommen insbesondere Sauerstoffatome (Alkohole, Carboxylate) oder Stickstoffatome in Betracht.

Auch hierbei gilt jeweils, daß die Komplexbildner in Form der Säuren oder in Salzform eingesetzt werden können. Je nach pH-Wert des Umlaufwassers wird sich gemäß dem Säure-Base-Gleichgewicht eine Mischung aus Säure- und Salzform einstellen. Die organischen Komplexbildner sollen keine Polymeren darstellen und sich hierdurch von den polymeren Carbonsäuren der Gruppe a) unterscheiden, die ebenfalls komplexierende Eigenschaften haben. Die anorganischen Komplexbildner können jedoch durchaus polymer sein, wie beispielsweise Na-Pyrophosphat.

Als Co-Dispergatoren der Gruppe e) können Polymere oder Copolymere von Aminosäuren eingesetzt werden, die vorzugsweise Molmassen im Bereich von 1.000 bis 50.000, insbesondere von 2.000 bis 15.000 aufweisen. Insbesondere sind Polymere geeignet, die ausschließlich Aminosäure-Monomere aufweisen. Ein

spezielles Beispiel ist Polyasparaginsäure, deren Verwendung für den vorliegenden Zweck in der WO 99/38808 beschrieben ist. Gemäß diesem Dokument kann die Polyasparaginsäure zusammen mit anionischen Tensiden c) eingesetzt werden. Anionische Tenside können im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch auch ohne Mitverwendung von Polyasparaginsäure eingesetzt werden. Man wählt die als Dispergatoren einzusetzenden anionischen Tenside vorzugsweise aus aus Seifen, Alkylsulfaten, Alkylsulfonaten, Alkylbenzolsulfonaten, Alkylethersulfaten mit jeweils 7 bis 44, vorzugsweise 8 bis 22 C-Atomen in der Alkylgruppe, und aus sulfonierten Maleinsäureestern. Die Konzentration der anionischen Tenside liegt vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf das Umlaufwasser.

Die Polymere oder Copolymere von Aminosäuren können in der Säure-Form oder in der Salz-Form eingesetzt werden. Im letzteren Falle ist die Verwendung von Natriumsalzen aus ökonomischen Gründen bevorzugt. Je nach eingestelltem pH-Wert des Umlaufwassers stellt sich von sich aus ein Gleichgewicht zwischen der Säure-Form und der Salz-Form ein.

Dabei können auch Gemische von Vertretern der einzelnen aufgeführten Gruppen von Co-Dispergatoren zusammen mit den endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylaten eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Mischungen aus Polyacrylaten und Phosphonsäuren sowie Mischungen aus Niotensiden b) und Polyacrylaten.

Verwendet man als Co-Dispergatoren anionische Tenside der Gruppe c), so setzt man diese vorzugsweise in den weiter oben genannten Mengen ein. Verwendet man anstelle der anionischen Tenside c) oder zusammen mit diesen Co-Dispergatoren der Gruppen a), c), d) und/oder e), so setzt man diese vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-% bezogen auf das Umlaufwasser ein. Bei den polymeren Verbindungen der Gruppen a) und e) wählt man vorzugsweise Einsatzmengen in Bereich von 1 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf das Umlaufwasser.

Den pH-Wert des Umlaufwassers stellt man im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise ein auf den Bereich zwischen etwa 5 und etwa 10,5. Dabei können pH-Werte im schwach alkalischen Bereich bevorzugt werden. Insbesondere bei Verwendung von Phosphonsäuren als Dispergatoren erhält man besonders vorteilhafte Ergebnisse, wenn der pH-Wert im Umlaufwasser zwischen etwa 8 und etwa 10 liegt. Bei diesen pH-Werten werden zur Protolyse befähigte Dispergatoren mehrheitlich in Salzform vorliegen, unabhängig davon, in welcher Form man sie in das Umlaufwasser einbringt. Je nach Einsatzform der Dispergatoren kann es erforderlich sein, zum Einstellen des bevorzugten pH-Wertbereiches zusätzlich pH-Korrektoren einzusetzen, beispielsweise Alkalimetallhydroxide.

Der Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht wie bei den Verfahren nach WO 99/38808 und DE-A-199 32 766 darin, daß die Lackpartikel im Umlaufwasser dispergiert bleiben und sich nicht als schwerentfernbare Lackschlamm ablagern. Das Umlaufwasser kann also zusammen mit den darin dispergierten Lackpartikeln im Kreise geführt werden, ohne daß Anlagenteile verkleben. Zusätzliche Entschäumer sind nicht oder in verringriger Menge (im Vergleich zum Stand der Technik) erforderlich. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können selbst Einkomponenten- oder Zweikomponenten-Klarlacke problemlos entklebt und koaguliert werden, die bei anderen Koagulierungsverfahren zu Problemen führen können. Zur Behandlung derartiger Lacktypen ist insbesondere eine Mischung der endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylaten mit nicht endgruppenverschlossenen nichtionischen Tensiden der Gruppe b) geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders für Lackieranlagen geeignet, in denen das Umlaufwasser eine hohe Turbulenz aufweist. Durch Strömen des Umlaufwassers wird der dispergierende Effekt der erfindungsgemäß zu verwendenden Dispergatoren erhöht. Mit dem Verfahren können Wasser- und/oder Lösungsmittel-basierte Lacke dispergiert werden.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Dispergatoren kann das Umlaufwasser für eine gewisse Zeit im Umlauf gefahren werden, ohne daß die

eingetragenen Lackpartikel entfernt werden müssen. Bei längerem Betrieb der Anlage stellt sich jedoch mit der Zeit eine Konzentration von Lackpartikeln im Umlaufwasser ein, die nicht weiter überschritten werden sollte, um Störungen auszuschließen. In welchem Bereich diese Grenzkonzentration liegt, hängt von der konkreten Ausführungsform der jeweiligen Anlage ab. Daher sieht man im erfindungsgemäßem Verfahren vorzugsweise vor, kontinuierlich oder diskontinuierlich einen Anteil der Lackpartikel aus dem Umlaufwasser zu entfernen. Dies kann durch klassische Verfahren wie beispielsweise Zentrifugieren erfolgen. Vorzugsweise geht man hierbei jedoch so vor, daß man einen Teil der Lackpartikel durch eine Membranfiltration, vorzugsweise eine Ultrafiltration, vom Umlaufwasser abtrennt. Dabei wird das Permeat der Membranfiltration in das Umlaufwasser zurückgeführt und das Retentat entsorgt. Hierfür kann kontinuierlich oder diskontinuierlich ein Teil des Umlaufwassers über einen By-pass über die Membran gefahren werden. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Dispergatoren und Co-Dispergatoren haben den Vorteil, die Membran mit dem Permeat zu passieren, soweit sie nicht an die koagulierten Lackpartikel gebunden sind. Hierin liegt ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßem Verfahrens gegenüber bisherigen Verfahren, bei denen zusätzlich Entschäumer zugegeben werden müssen. Diese zusätzlichen Entschäumer der bisherigen Verfahren sind in der Regel nicht oder schlecht membrangängig. Bei einer Membranfiltration werden sie daher mit dem Lackkoagulat ausgetragen und gehen für den weiteren Prozeß verloren. Dies führt zu einem hohen Verbrauch von Entschäumern bei den bisherigen Verfahren, der nach dem erfindungsgemäßem Verfahren nicht eintritt.

Die Qualität des Lackkoagulats hinsichtlich Entklebung und Partikelgröße ist den bisherigen Verfahren zumindest vergleichbar, tendenziell sogar besser.

In einem zweiten Aspekt betrifft die Erfindung ein Mittel zur Behandlung des Umlaufwassers von Lackierkabinen, das Wasser sowie eine Mischung von endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylaten mit 8 bis 22 C-Atomen im Fettalkylrest und 3 bis 60, vorzugsweise 3 bis 40, insbesondere 4 bis 15 Alkylenoxideinheiten, die mit einer C₁- bis C₅-Alkylgruppe endgruppen-

verschlossen sind, mit einem oder mehreren der nachstehenden Co-Dispergatoren darstellen:

- a) Homo- und Copolymeren auf Basis von Maleinsäure, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Molmassen im Bereich zwischen 1 000 und 500 000,
- b) nichtionischen Tensiden, die nicht endgruppenverschlossen sind,
- c) anionischen Tensiden,
- d) anorganischen oder nicht polymeren organischen Komplexbildnern,
- e) Polymere oder Copolymere von Aminosäuren.

Für die in diesem Mittel einsetzbaren endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylate sowie die Co-Dispergatoren a) bis e) gelten die vorstehend im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Behandlungsverfahren ausgeführten Erläuterungen entsprechend.

Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Mittel so ausgestaltet, daß es, bezogen auf das gesamte Mittel 10 bis 90 Gew.-% der endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylate und 90 bis 10 Gew.-% nichtionische Tenside b) enthält, wobei die Summe der Bestandteile 100 Gew.-% ausmacht und ein möglicher Rest zu 100 Gew.-% aus Wasser und/oder weiteren Wirk- oder Hilfsstoffen besteht. Dabei liegt das Gewichtsverhältnis der endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylate zu den nichtionischen Tensiden der Gruppe b) vorzugsweise im Bereich von 1 : 0,5 bis 1 : 2.

Ausführungsbeispiele**Tabelle: Schaumverhalten und Entklebung/Koagulierung**

(Versuche 1 – 6: Vergleich; 7 – 12 erfindungsgemäß)

Vers. Nr.	Produkt (siehe Legende)	Lack** (jeweils 50 g)	Schaum	K	A
1	2 % Polyasparaginsäure + 0,2 % Gemisch 1	TL 24+25	extrem + 20 ml "675"**	K1	A3
2	wie Versuch 1	TL 17	extrem + 20 ml "675"**	K1	A2
3	wie Versuch 1	TL 8	extrem + 20 ml "675"**	K1	A1
4	0,2 % BK 1057	TL 24+25	extrem ca. 3 ml "675"**	K1	A1
5	1,66 % Sokalan CP10 = 0,75 % Aktivsubstanz + 0,2 % BK 1057 pH/Start: 9,3	TL 24+25	extrem ca. 5 ml "675"**	K1	A1
6	0,2 % Dehypon LS 24	TL 24+25	stark pro Stunde ca. 3 x 5 Tropfen "675"**	K3	A4

Tabelle (Fortsetzung): Schaumverhalten und Entklebung/Koagulierung
 (Versuche 1 – 6: Vergleich; 7 – 12 erfindungsgemäß)

Vers. Nr.	Produkt (siehe Legende)	Lack** (jeweils 50 g)	Schaum	K	A
7	0,2 % BK 1057 + 0,2 % Dehypon O054	TL 24+25	mittel kein ESR erforderlich	K1	A1
8	0,1 % BK 1057 + 0,1 % Dehypon O054	TL 24+25	mittel kein ESR erforderlich	K1	A1
9	0,2 % BK 1057 + 0,4 % Dehypon O054	TL 24+25	mittel kein ESR erforderlich	K1- K2	A3
10	0,1 % BK 1057 + 0,1 % Dehypon O054	TL 8	mittel kein ESR erforderlich	K1	A1
11	Lösung v. 10 (mit TL 8) 0,1 % BK 1057 + 0,1 % Dehypon O054	TL 17	mittel kein ESR erforderlich	K1	A1
12	Lösung v. 11 (mit TL 8/17) 0,1 % BK 1057 0,1 % Dehypon O054	TL 24+25	mittel kein ESR erforderlich	K1	A1

Entschäumerzugabe erforderlich:

P3-cronisol® 675 (Handelsprodukt der Anmelderin)

** Testlack TL 8: **Herberts Aqua Pearl Base**
(Metallic-Wasserlack, Mat.-Nr. 00659118)

Testlack TL 17: PPG-Industries Lacke GmbH
(Metallic-Basecoat, Lösemittelk. Mat.-Nr.HOS-200-5804)

Testlack TL 24: Herberts 2K-Klarlack
(Lösemittellack, Mat.-Nr. 00477001)

ESR: Entschäumer

BK 1057: Cocosamin x 12 Ethylenoxid

Sokalan CP 10: Polvacrylat, Molmasse 4000

Dehypon O054: C₈-Fettalkohol x 4,5 Ethylenoxid, butyl-endgruppenverschlossen

Dehypon LS 24: C₁₂₋₁₄-Fetalkohol x 2 Ethylenoxid x 4 Propylenoxid

Gemisch 1: 90 % Cocosamin x 12 Ethylenoxid +
10 % Tallöl-Fettsäure-monoethanolamin x 1,5 Ethylenoxid

Geräte:

90-l-Versuchsspritzanlage mit 90-l-Koagulierbecken und wasserberieselten Wänden. Diese Anlage dient zu praxisnahen Tests von Koaguliermitteln. Der Lack wird über eine gebräuchliche Spritzpistole versprüht und im Koagulierbecken entklebt. Entgegengesetzt ausgerichtete Düsenstücke sorgen für ausreichende Badturbulenz. Ein Teil des im Kreislauf geförderten Umlaufwassers dient zur Berieselung der Spritzkabinenwände.



15

So können unter praxisnahen Einsatzbedingungen Koaguliermittel, Entschäumer, Einflüsse von Lösungsmitteln, Flotations- bzw. Sedimentationsmittel sowie Flockungshilfsmittel untersucht werden.

Versuchsdurchführung:

Die Anlage wird mit Wasser (Leitungswasser des Standorts Düsseldorf-Benrath, das eine Härte von 18 °dH, entsprechend 6,426 mval/l Erdalkimetallionen, aufweist) gefüllt und die Umwälzung eingeschaltet. Das Wasserniveau wird so eingeregelt, daß die Wände der Anlage gleichmäßig mit Wasser berieselten werden und die Umwälzdüsen mit Wasser bedeckt sind. Bei vergleichenden Versuchen muß das Wasserniveau konstant gehalten werden, da im anderen Fall wechselnde Strömungsverhältnisse das Ergebnis verfälschen können.

Das Koaguliermittel wird langsam an einer Stelle hoher Turbulenz zugegeben. Das Bad wird zur Verteilung des Koaguliermittels 5 Minuten umgewälzt. Anschließend wird 50 g Lack eingetragen. Der Lackeintrag kann an der Spritzpistole geregelt werden. Der Sprühstrahl ist so einzustellen, daß in einem Abstand von 5 cm auf ein Testblech ein ca. 5 mm breiter Streifen lackiert wird. Bei Bedarf wird Entschäumer zugegeben.

Beurteilung:

Unmittelbar nach dem Abschalten der Umwälzung wird das Absetzverhalten des Koagulates beurteilt (Flotation/Sedimentation).

Die Beurteilung des Koagulates wird nach folgendem Schema durchgeführt:

Koagulierung:

K1: entklebt

K2: austragfähig entklebt (Oberfläche entklebt, innen noch klebrig)

K3: nicht entklebt

Aussehen:

- A1: feindispers
- A2: mitteldispers
- A3: grobdispers
- A4: Klumpen

In den Versuchen 1 bis 3 wurde ein Praxis-übliches Koaguliermittel gemäß WO 99/38808, die den nächstliegenden Stand der Technik darstellt, eingesetzt. Dieses Verfahren führt, wie bei einem in der Praxis eingesetzten Verfahren nicht verwunderlich, zu einem hinsichtlich Entklebung und Aussehen zufriedenstellendem Koagulat. Mit den verwendeten Testlacken wird jedoch eine extreme Schaumbildung beobachtet, die die Versuchsanlage zum Überschäumen bringt. Die Schaumbildung wird erst durch Zugabe externer Entschäumer beherrschbar. Diese erforderliche Entschäumerzugabe erhöht die Betriebskosten dieses Verfahrens. Versuch 4, die alleinige Verwendung von Cocosamin-Ethoxylat als eine der möglichen Ausführungsformen der DE-A-199 32 766 führt ebenfalls zu einem sehr zufriedenstellenden Koagulat, jedoch wiederum zu extremer Schaumbildung. Die Mitverwendung von Polyacrylat (Versuch 5) ändert hieran nichts. Versuch 6 zeigt, daß nicht endgruppenverschlossene Fettalkoholalkoxylate sowohl zu unbefriedigender Koagulierung als auch zu starker Schaumbildung führen können.

In den erfindungsgemäßen Versuchen 7 bis 12 tritt demgegenüber nur eine mittlere Schaumbildung auf, die keinen zusätzlichen Entschäumer erforderlich macht. Das erhaltene Koagulat entspricht hinsichtlich Entklebung und Aussehen den Anforderungen. Für den Versuch 11 wurde das lackhaltige Wasser aus Versuch 10 verwendet, in das zusätzlich Testlack 17 eingetragen wurde. Das so erhaltene Wasser wurde für Versuch 12 weiter verwendet, wobei zusätzlich Testlacke 24 und 25 zugegeben wurden. In allen Fällen entsprach das Koagulierergebnis den Anforderungen und die Schaumbildung war ohne Entschäumerzugabe beherrschbar. Versuche 11 und 12 zeigen daher, daß das erfindungsgemäße Verfahren auch dann ein sehr gutes Koagulierergebnis liefert,

17

wenn unterschiedliche Lacktypen (Wasserlack, Lösemittelkack und Zweikomponenten- Klarlack) in dem selben Umlaufwasser entklebt und koaguliert werden sollen.

18
Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung des Umlaufwassers in Lackierkabinen, wobei die Lackpartikel durch Zugabe von Dispergatoren dispergiert werden, die eine Mischung von endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylaten mit 8 bis 22 C-Atomen im Fettalkylrest und 3 bis 60 Alkylenoxideinheiten, die mit einer C₁-bis C₅-Alkylgruppe endgruppenverschlossen sind, mit einem oder mehreren der nachstehenden Co-Dispergatoren darstellen:
 - a) Homo- und Copolymeren auf Basis von Maleinsäure, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Molmassen im Bereich zwischen 1 000 und 500 000,
 - b) nichtionischen Tensiden, die nicht endgruppenverschlossen sind,
 - c) anionischen Tensiden,
 - d) anorganischen oder nicht polymeren organischen Komplexbildnern,
 - e) Polymere oder Copolymeren von Aminosäuren.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Umlaufwasser die endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylate in einer Menge von 0,02 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Umlaufwasser enthält.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Umlaufwasser eine Mischung der endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylaten mit nichtionischen Tensiden als Co-Dispergatoren b) enthält, die ausgewählt sind aus Alkoxyaten von Fettsäuren, Fettalkoholen oder Fettaminen mit 7 bis 36, vorzugsweise 10 bis 22 C-Atomen im Fettalkylrest und mit 5 bis 100, vorzugsweise 5 bis 80 Alkylenoxideinheiten.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Umlaufwasser die nichtionischen Tenside b) in einer Menge von 0,02 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Umlaufwasser enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Co-Dispergatoren d) anorganische oder nicht

polymere organische Komplexbildner sind, ausgewählt aus

- i) organischen Carbonsäuren mit zwei bis zehn Heteroatomen, die an Metallionen koordinieren können, insbesondere aus Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethyldiamintetraessigsäure, Methylglycindiessigsäure,
- ii) organischen Phosphonsäuren, insbesondere aus 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure und Phosphonobutantricarbonsäure,
- iii) oligomeren oder polymeren anorganischen Phosphaten, insbesondere Na-Triphosphat, Na-Pyrophosphat und Na-Hexametaphosphat.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Co-Dispergatoren c) anionische Tenside sind, die ausgewählt sind aus Seifen, Alkylsulfaten, Alkylsulfonaten, Alkylbenzolsulfonaten, Alkylethersulfaten mit jeweils 7 bis 44, vorzugsweise 8 bis 22 C-Atomen in der Alkylgruppe, und aus sulfonierten Maleinsäureestern.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Co-Dispergatoren e) Polymere oder Copolymere von Asparaginsäure sind.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Umlaufwasser die Co-Dispergatoren a), c), d) und/oder e) in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-% bezogen auf das Umlaufwasser enthält.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Lackpartikel durch eine Membranfiltration vom Umlaufwasser abgetrennt werden.
10. Mittel zur Behandlung des Umlaufwassers von Lackierkabinen, das Wasser sowie eine Mischung von endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylaten mit 8 bis 22 C-Atomen im Fettalkylrest und 3 bis 60 Alkylenoxideinheiten, die

20

mit einer C₁- bis C₅-Alkylgruppe endgruppenverschlossen sind, mit einem oder mehreren der nachstehenden Co-Dispergatoren darstellen:

- a) Homo- und Copolymeren auf Basis von Maleinsäure, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Molmassen im Bereich zwischen 1 000 und 500 000,
- b) nichtionischen Tensiden, die nicht endgruppenverschlossen sind,
- c) anionischen Tensiden,
- d) anorganischen oder nicht polymeren organischen Komplexbildnern,
- e) Polymere oder Copolymeren von Aminosäuren.

11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf das gesamte Mittel, 10 bis 90 Gew.-% der endgruppenverschlossenen Fettalkoholalkoxylate und 90 bis 10 Gew.-% nichtionische Tenside b) enthält, wobei die Summe der Bestandteile 100 Gew.-% ausmacht und ein möglicher Rest zu 100 Gew.-% aus Wasser und/oder weiteren Wirk- oder Hilfsstoffen besteht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/EP 01/14257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C02F1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C02F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 56 529 A (HENKEL KGAA) 15 June 2000 (2000-06-15) the whole document	10,11
A	---	1
A	US 4 784 798 A (GEKE JUERGEN ET AL) 15 November 1988 (1988-11-15) the whole document	1,10
A	WO 98 50520 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 12 November 1998 (1998-11-12) the whole document	1,10

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

24 April 2002

Date of mailing of the international search report

06/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serra, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/14257

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 19856529	A	15-06-2000	DE 19856529 A1	15-06-2000
			WO 0034424 A1	15-06-2000
			EP 1137749 A1	04-10-2001
US 4784798	A	15-11-1988	DE 3530623 A1	12-03-1987
			AT 57955 T	15-11-1990
			AU 581779 B2	02-03-1989
			AU 6188786 A	05-03-1987
			CA 1282666 A1	09-04-1991
			DE 3675294 D1	06-12-1990
			DK 394386 A , B,	01-03-1987
			EP 0213554 A2	11-03-1987
			ES 2001605 A6	01-06-1988
			FI 863476 A , B,	01-03-1987
			GR 862167 A1	23-12-1986
			JP 2523111 B2	07-08-1996
			JP 62053400 A	09-03-1987
			NO 863445 A , B,	02-03-1987
			PT 83245 A , B	01-09-1986
			TR 24410 A	08-10-1991
			ZA 8606512 A	29-04-1987
WO 9850520	A	12-11-1998	US 5922664 A	13-07-1999
			AU 7173198 A	27-11-1998
			WO 9850520 A1	12-11-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C02F1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 CO2F C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 56 529 A (HENKEL KGAA) 15. Juni 2000 (2000-06-15)	10,11
A	das ganze Dokument ----	1
A	US 4 784 798 A (GEKE JUERGEN ET AL) 15. November 1988 (1988-11-15) das ganze Dokument ----	1,10
A	WO 98 50520 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 12. November 1998 (1998-11-12) das ganze Dokument -----	1,10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- °**A** Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- °**E** älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- °**L** Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- °**O** Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- °**P** Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- °**T** Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- °**X** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- °**Y** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- °**Z** Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24. April 2002

06/05/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Serra, R



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14257

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19856529	A	15-06-2000	DE	19856529 A1		15-06-2000
			WO	0034424 A1		15-06-2000
			EP	1137749 A1		04-10-2001
US 4784798	A	15-11-1988	DE	3530623 A1		12-03-1987
			AT	57955 T		15-11-1990
			AU	581779 B2		02-03-1989
			AU	6188786 A		05-03-1987
			CA	1282666 A1		09-04-1991
			DE	3675294 D1		06-12-1990
			DK	394386 A ,B,		01-03-1987
			EP	0213554 A2		11-03-1987
			ES	2001605 A6		01-06-1988
			FI	863476 A ,B,		01-03-1987
			GR	862167 A1		23-12-1986
			JP	2523111 B2		07-08-1996
			JP	62053400 A		09-03-1987
			NO	863445 A ,B,		02-03-1987
			PT	83245 A ,B		01-09-1986
			TR	24410 A		08-10-1991
			ZA	8606512 A		29-04-1987
WO 9850520	A	12-11-1998	US	5922664 A		13-07-1999
			AU	7173198 A		27-11-1998
			WO	9850520 A1		12-11-1998